

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053790
 (43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl. C09D 17/00
 C08F 2/44
 C08K 5/315
 C08L101/00
 C09B 23/00
 C09D 7/12
 C09D 11/00
 C09D201/00

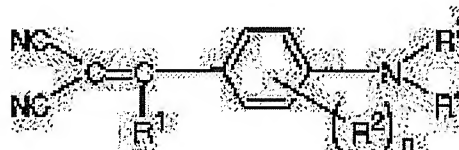
(21)Application number :	2000-242025	(71)Applicant :	MITSUBISHI CHEMICALS CORP
(22)Date of filing :	10.08.2000	(72)Inventor :	SHIRATANI TOSHIFUMI TAKASU SHINKIYUUSHI TAKESHITA KIMIYA SAKAMOTO MUNEHIRO

(54) COLORED RESIN FINE PARTICLE, COATING MATERIAL AND INK USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide colored resin particles which are red to yellow, has sufficient coloring power, can give a clear tone and, simultaneously, excels in chroma as well, and a coating material and an inkjet ink and the like which use these colored resin particles.

SOLUTION: The colored resin fine particles comprise a colorant, and the colorant contains at least one kind of a styryl based dye to be represented by the formula (wherein R1 is a hydrogen atom or a cyano group; R2 is an alkyl group which may be substituted, an



(1)

alkoxy group which may be substituted or a halogen atom; n is an integer of 0–2; when a plurality of R_2 are present, each R_2 may be the same or different; and R_3 and R_4 are each independently a hydrogen atom, an alkyl group which may be substituted, an alkenyl group which may be substituted, an aryl group which may be substituted or a cycloalkyl group) and have an average particle diameter of 20–500 nm.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-53790

(P2002-53790A)

(43)公開日 平成14年2月19日(2002.2.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	4 H 0 5 6
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/315		C 0 8 K 5/315	4 J 0 1 1
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 3 7
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	J 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-242025(P2000-242025)

(22)出願日 平成12年8月10日(2000.8.10)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 白谷 俊史

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 高巢 真弓子

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

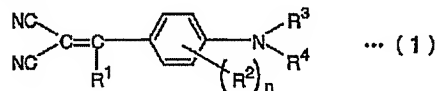
(54)【発明の名称】 着色樹脂微粒子、これを用いた塗料及びインク

(57)【要約】

【課題】 赤色ないし黄色で、十分な着色力を有し、鮮明な色調を与えることができ、かつ彩度にも優れた着色樹脂微粒子、及びこれを用いた塗料やインクジェット用インク等を提供する。

【解決手段】 着色剤を含有する着色樹脂微粒子であって、該着色剤として下記一般式(1)で表される少なくとも1種類のスチリル系染料を含有し、かつ平均粒子径が20～500nmである着色樹脂微粒子を用いる。

【化1】



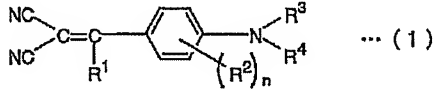
(式中、R¹は水素原子またはシアノ基を表し、R²は、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、nは0～2の整数を表し、R²が複数存在する場合、各々のR²は同じであっても異なっても良い。R³、R⁴は各々独立に、水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換

されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基またはシクロアルキル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤を含有する着色樹脂微粒子であって、該着色剤として下記一般式(1)で表される少なくとも1種類のスチリル系染料を含有し、かつ平均粒子径が20～500nmであることを特徴とする着色樹脂微粒子。

【化1】



(式中、R¹は水素原子またはシアノ基を表し、R²は、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、nは0～2の整数を表し、R²が複数存在する場合、各々のR²は同じであっても異なっても良い。R³、R⁴は各々独立に、水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基またはシクロアルキル基を表す。)

【請求項2】 該着色樹脂微粒子100重量部に対して、スチリル系染料を10重量%以上含有していることを特徴とする請求項1に記載の着色樹脂微粒子。

【請求項3】 樹脂がビニル系樹脂であることを特徴とする請求項1～2に記載の着色樹脂微粒子。

【請求項4】 重合可能な単量体とスチリル系染料を含有する油相を、界面活性剤の存在下在水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有エマルジョンとなすことを特徴とする請求項1～3に記載の着色樹脂微粒子。

【請求項5】 請求項1～4に記載の着色樹脂微粒子を含有することを特徴とする塗料。

【請求項6】 請求項1～4に記載の着色樹脂微粒子を含有することを特徴とするインク。

【請求項7】 請求項1～4に記載の着色樹脂微粒子を含有することを特徴とするインクジェット用記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクなどとして用いた場合に、透明性が高くかつ高濃度で彩度の高い記録が可能な着色樹脂微粒子に関し、この着色微粒子を塗料やインクジェット記録などのインクに適用した場合に特に優れた特性が得られる。

【0002】

【従来技術】機能性樹脂微粒子として、染顔料で着色された着色樹脂微粒子の作成法、たとえば染顔料とともに懸濁重合や乳化重合を行って着色樹脂微粒子を得る方法や、無色の樹脂微粒子を染料で染色する方法などが提案されている。しかし、懸濁重合によって着色樹脂微粒子を得る方法では平均粒子径が約5μm以上の微粒子が得

られ、塗料やインキ用の着色剤としては大きすぎて好ましくない。一方、乳化重合法では平均粒子径が500nm以下の着色樹脂微粒子が得られるが、選択できる染料の範囲が狭く、また染料の含有量が低いために着色力が低いという欠点がある。無色の樹脂微粒子を染色することにより着色樹脂微粒子を得る方法は、平均粒子径の制御も比較的容易であり、染料の選択範囲も比較的広く、染料含有量も比較的高くできるが、着色樹脂微粒子を得るためには複雑な染色工程を経る必要があり、実用性に劣っていた。したがって、染料を高濃度で含んで十分に着色力があり、かつ平均粒子径の小さな着色樹脂微粒子を簡便に製造できる方法が望まれていた。

【0003】一方、WO99/40123号公報の実施例120～122には、フタロシアニン系染料をもちいてミニエマルジョン重合法によりこのような着色樹脂微粒子を作成する方法が提案されており、青～シアン色については染料濃度が35%と高い着色樹脂微粒子が得られているが、黄色ないしは赤色については10%程度の染料濃度しか実現できておらず、黄色あるいは赤色で十分に着色力のある作成については報告されていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、赤色ないし黄色で十分高濃度に着色剤を含有することにより、十分な着色力を有し、鮮明な色調を与えることができ、かつ彩度にも優れた着色樹脂微粒子、及びこれを用いた塗料やインクジェット用インク等を提供することにある。

【0005】

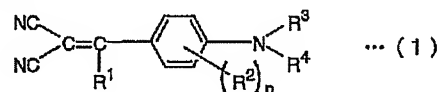
【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討の結果、スチリル系染料を用いてミニエマルジョン重合を行えば、黄色～赤色の色相で十分に着色力のある微粒子を得ることが出来、これまでは黄～赤色では実現できなかった染料が20%以上という高濃度の着色微粒子を得ることが出来るということを見いだした。またこれを塗料やインキ用途に用いることができる小粒子径の着色樹脂微粒子を実用的に作成できることを見出した。

【0006】即ち、本発明の要旨は、着色剤を含有する着色樹脂微粒子であって、該着色剤として下記一般式

(1)で表される少なくとも1種類のスチリル系染料を含有し、かつ平均粒子径が20～500nmであることを特徴とする着色樹脂微粒子、をその要旨とする。

【0007】

【化2】



【0008】(式中、R¹は水素原子またはシアノ基を表し、R²は、置換されていても良いアルキル基、置換

されていても良いアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 n は0~2の整数を表し、 R^2 が複数存在する場合、各々の R^2 は同じであっても異なっても良い。 R^3 、 R^4 は各々独立に、水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルケニル基、置換されていても良いアリール基またはシクロアルキル基を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、着色剤として、前記一般式で表されるスチリル系染料を用いる。一般式

(1)中、 R^2 における、置換していても良いアルキル基とは、アルキル基が炭素数1~20であるのが好ましく、置換されていても良いアルコキシ基の場合も、アルコキシ基が炭素数1~20であるのが好ましい。また、アルキル基、アルコキシ基やアリール基上に置換されていても良い基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基などが挙げられ、置換基が有機基である場合、その置換基が炭素数1~20であるのが望ましい。また、 R^2 はハロゲン原子であってもよいが、好ましいのは塩素原子である。中でも、 R^2 が存在する場合、アルキル基またはハロゲン原子である場合が好ましく、最も望ましくはメチル基の場合である。また、 n は0または1である場合が望ましい。

【0010】そして、最も好ましくはベンゼン環上に置換基がない場合、即ち $n=0$ の場合、あるいはベンゼン環上に置換基が1個、即ち $n=1$ であり、 R^2 がメチル基であるのが最も好ましい。 R^3 や R^4 における置換されていても良いアルキル基としては、アルキル基が炭素数1~20であるのが好ましく、置換されていても良いアルケニル基としては、アルケニル基が炭素数1~20であるのが望ましい。また、アルキル基、アルケニル基、アリール基上に置換されていても良い基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、テトラヒドロフルフリル基などが挙げられ、置換基が有機基である場合、その置換基が炭素数1~20であるのが望ましい。

【0011】具体的には、 R^3 、 R^4 としてはメチル基、エチル基、直鎖状もしくは分岐鎖状のプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基；フェネチル基、ベンジル基、フェニルプロピル基等のアラールキル基；フェニル基、 p -クロロフェニル基等のアリール基；シクロヘキシル基；メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、 γ -メトキシブチル基等の低級アルコキシ低級アルキル基；メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロポキシエトキシエチル基等の低級アルコキシ低級アルコキシ低級アルキル基；ヒドロキシエチル基、 β -ヒドロキシプロピル基、 β -ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ低級アルキル基；クロロエチル基、クロロプロピル基、ブロモエチ

ル基、ヨードエチル基等のハロゲン低級アルキル基；シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基等のシアノ低級アルキル基；テトラヒドロフルフリル基；アリルオキシエチル基、2-メチルアリルオキシエチル基等のアルケニルオキシ低級アルキル基；フェニルオキシエチル基、 p -クロロフェニルオキシエチル基等のアリールオキシ低級アルキル基；ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基等のアラールキルオキシ低級アルキル基；メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、プロポキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基等の低級アルコキシカルボニル低級アルキル基；アセトキシエチル基、プロピオニルオキシエチル基、 β -アセトキシプロピル基、 β -アセトキシブチル基等の低級アルキルカルボニルオキシ低級アルキル基；メトキシカルボニルオキシエチル基；エトキシカルボニルオキシエチル基等の低級アルコキシカルボニルオキシ低級アルキル基；テトラヒドロフルフリルオキシエチル基等のテトラヒドロフルフリルオキシ低級アルキル基が挙げられる。

【0012】特に好ましい R^3 、 R^4 としては $C_{1\sim 6}$ アルキル基、フェネチル基、 γ -メトキシブチル基、クロロエチル基、ベンジル基、メトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、シアノエチル基、テトラヒドロフルフリル基、フェニル基、シクロヘキシル基、フェネチルオキシエチル基、フェノキシエチル基、アリルオキシエチル基、テトラヒドロフルフリルオキシエチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシカルボニルエチル基、アセトキシエチル基等が挙げられる。

【0013】中でも、最も好ましいのは、 R^3 がアルキル基であり、 R^4 が置換されているアルキル基である場合である。このようなスチリル系染料の具体例として、次のような染料が挙げられる。

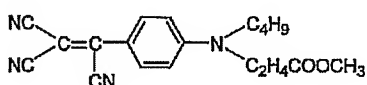
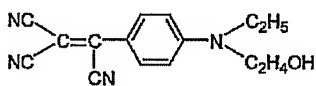
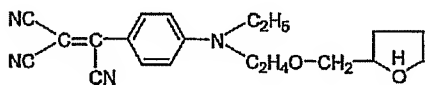
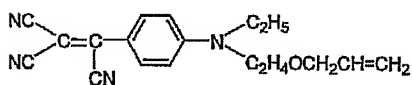
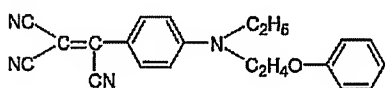
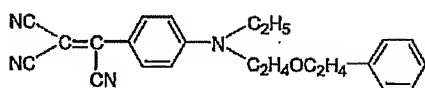
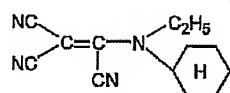
【0014】

【化3】

(5)

特開 2002-53790

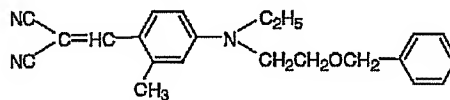
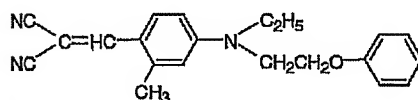
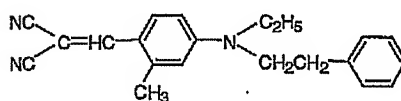
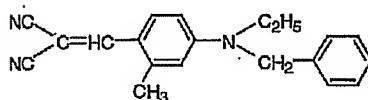
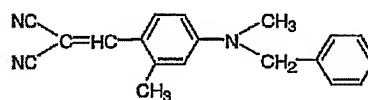
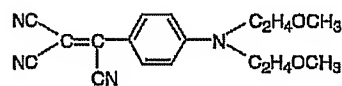
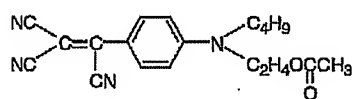
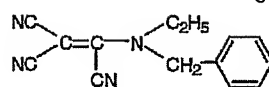
7



【0017】

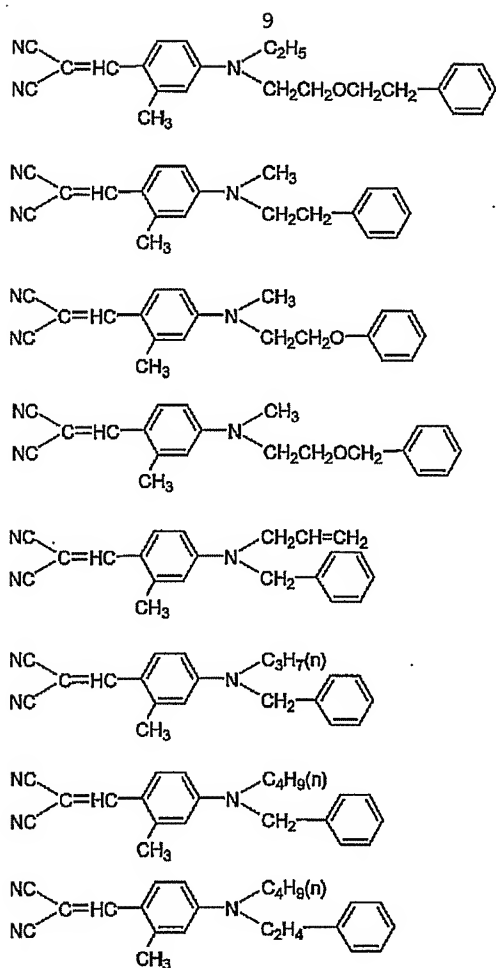
【化6】

8



30 【0018】

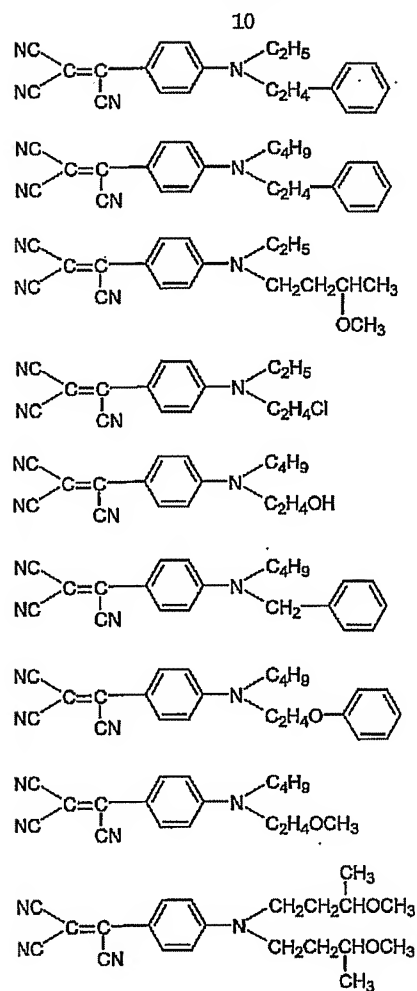
【化7】



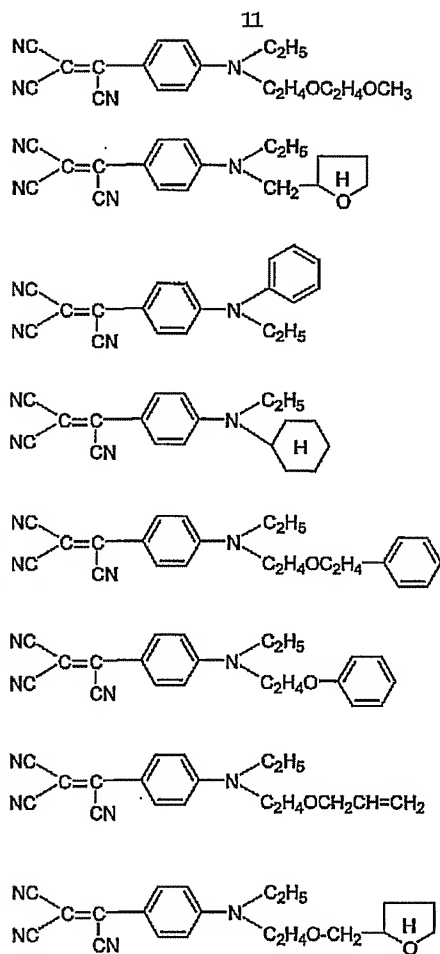
[0019]
[化8]

(6)

特開2002-53790



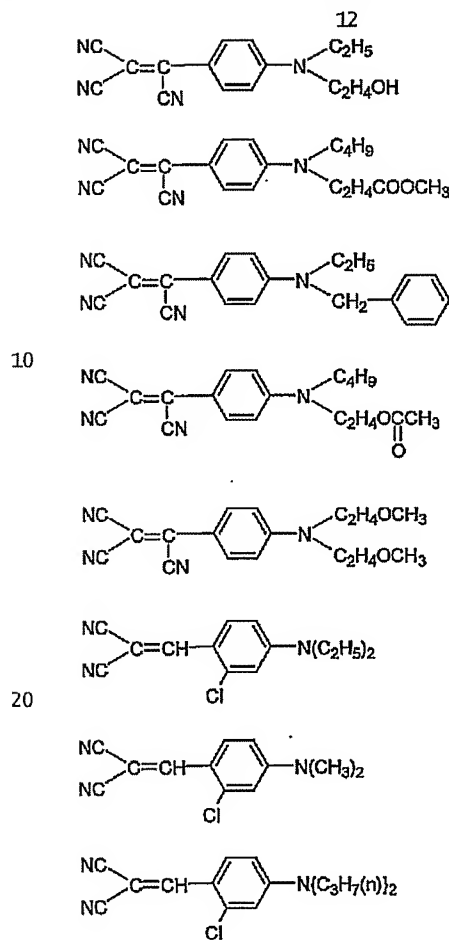
30 [0020]
[化9]



[0021]
[化10]

(7)

特開2002-53790



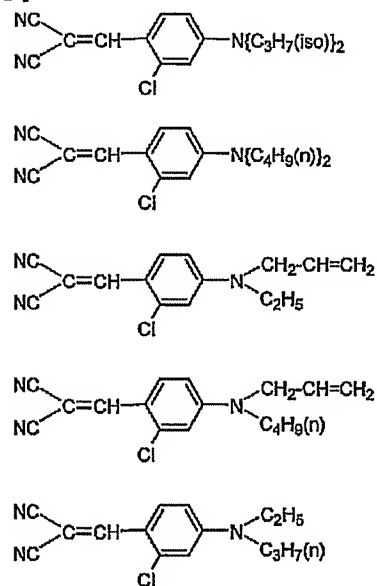
10

20

[0022]
[化11]

30

40



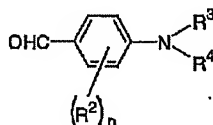
[0023] 本発明のスチリル系染料は、公知の方法に
50 よって合成することが出来る。例えばR¹がシアノ基で

ある場合、即ちトリシアノビニル系染料の場合には、特開昭60-31563号公報に記載された方法によって得ることが出来、アニリン類にテトラシアノエチレンを有機溶媒中で反応させ、反応後析出する目的物を濾過することにより、容易に得ることが出来る。

【0024】また、 R^1 が水素原子の場合、即ちジシアノビニル染料の場合には、例えば特公平4-61797号公報に記載されているように、

【0025】

【化12】



【0026】で示されるホルミル化合物に (R^1 、 R^2 及び R^3 及び n の定義は一般式 (1) における定義と同じ)、マロンニトリルをエタノール、 N,N -ジメチルホルムアミド等の有機溶媒中で反応させ、反応後、析出する目的物を濾過することにより容易に得ることが出来る。本願では、着色樹脂微粒子中に、着色剤として上記のスチリル系染料の他に、必要に応じて他の染料を適宜組み合わせて用いることが出来る。

【0027】スチリル系染料に組み合わせて用いることが出来る染料としては、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、分散染料、油性染料、反応性染料、蛍光染料等の中から使用する単量体の種類に応じて適宜選択して用いることができる。中でも、特に油性染料が好ましく、その具体例としては、イエロー用として、例えば、C. I. ソルベントイエロー16、同21、同25、同29、同33、同56、同82、同88、同89、同150、同151、同163等、及び、C. I. ソルベントオレンジ14、同37、同40、同44、同45等が、又、マゼンタ用として、例えば、C. I. ソルベントレッド24、同27等、及び、C. I. ソルベントバイオレット13、同14、同21、同27等が挙げられ、これらは、アゾ系 (モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系等)、トリフェニルメタン系、フタロシアン系、アントラキノン系、又はスチリル系であるのが更に好ましく、アゾ系又はスチリル系であるのが特に好ましい。

【0028】本発明の着色樹脂微粒子は、スチリル系染料をその結着剤として機能する重合性単量体に含有せしめた微粒子である。本発明における重合性単量体は、ビニル系重合体が好ましく、その重合体を構成する重合可能な単量体としては、特に限定されるものではなく、従来より、例えば着色樹脂微粒子のエマルジョン重合等に用いられている各種の単量体が用いられる。

【0029】本発明において、そのビニル系重合体を構成するビニル系単量体としては、具体的には、例えば、

スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン等の核置換スチレン、 p -クロロスチレン、 p -ブロモスチレン、ジブロモスチレン等の核置換ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族類、(メタ)アクリル酸(尚、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類、(メタ)アクリルアルデヒド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、 N -ビニルピリジン、 N -ビニルピロリドン等の N -ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルメチルケトン、アリル酢酸、アリルフェノール等のアリル化合物類、 N -メチロールアクリルアミド、 N -エチロールアクリルアミド、 N -プロパノールアクリルアミド、 N -メチロールマレインアミド酸、 N -メチロールマレインアミド酸エステル、 N -メチロールマレイミド、 N -エチロールマレイミド等の N -置換不飽和アミド類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサン等の多官能ビニル化合物類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ

(メタ) アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ) アクリレート等の多官能アクリレート類等が挙げられる。尚、これらの中で、N-置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び多官能アクリレート類等は、生成される重合体に架橋反応を生起させることもできる。

【0030】本発明の着色樹脂微粒子を構成する重合体としては、代表的には、スチレン単独重合体、(メタ) アクリル酸エステル単独重合体、スチレン-(メタ) アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ) アクリル酸エステル-(メタ) アクリル酸共重合体、(メタ) アクリル酸エステル-(メタ) アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0031】そして、本発明の着色樹脂微粒子は、平均粒子径が20~500nmであり、中でも20~300nmであるのが好ましく、20~200nmであるのが特に好ましい。平均粒子径が前記範囲超過では、着色剤含有重合体微粒子としての本発明の効果が得られず、一方、前記範囲未満では、重合体微粒子製造上、微粒子分散体中に多量の界面活性剤等が混入し、それらが有機顔料としての品質に悪影響を及ぼすこととなる。尚、ここで、この平均粒子径とは、光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC粒度分布計」)で測定した体積平均粒子径である。

【0032】本発明の着色樹脂微粒子は、通常の乳化重合法によっても製造することができるが、前述の如き重合可能な単量体と着色剤としてスチレン系染料を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなす方法によって製造するのが、重合体微粒子中に着色剤を高含量に含有させることができる点から好ましい。

【0033】ここで、用いられる界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりエマルジョン重合に用いられているアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることができる。そのアニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスル

ホン酸ナトリウム、オレイルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ラウリルリン酸ナトリウム、ステアリルリン酸ナトリウム等のアルキルリン酸エステル塩類、ラウリルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサライド付加物、ラウリルエーテル硫酸アンモニウムのポリエチレンオキサライド付加物、ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンのポリエチレンオキサライド付加物等のアルキルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサライド付加物類、ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサライド付加物等のアルキルフェニルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサライド付加物類、ラウリルエーテルリン酸ナトリウムのポリエチレンオキサライド付加物等のアルキルエーテルリン酸塩のポリエチレンオキサライド付加物類、ノニルフェニルエーテルリン酸ナトリウムのポリエチレンオキサライド付加物等のアルキルフェニルエーテルリン酸塩のポリエチレンオキサライド付加物類等を挙げることができる。

【0034】又、カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、ラウリルビリジニウムクロライド、ラウリルビリジニウムブロマイド、セチルビリジニウムクロライド等のビリジニウム塩類、2-ステアリル-ヒドロキシエチル-2-イミダゾリン誘導体等のイミダゾリニウム塩類、N,N-ジエチル-ステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることができる。

【0035】又、ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレン

グリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、モノバルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物等のグリセリン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノバルミチン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビタン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、ヘキサステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラオレイン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビット脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0036】又、本発明においては、重合可能な単量体及びスチリル系染料を含有する油相の平均粒子径を後述する特定の範囲に保つために、前記界面活性剤に共界面活性剤を共存させることが好ましい。その共界面活性剤としては、水不溶性若しくは難溶性で且つ単量体可溶性であり、詳細後述する、従来公知の“ミニエマルジョン重合”において用いられているものを用いることができる。好適な共界面活性剤としては、例えば、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8〜30のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8〜30のアルキルアルコール類、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数8〜30のアルキル（メタ）アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8〜30のアルキルチオール類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

【0037】本発明において好ましいとする着色樹脂微粒子の製造方法は、先ず、前記単量体とスチリル系染料を前記界面活性剤の存在下に、必要に応じて前記共界面

活性剤の共存下に、水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなす。本発明の着色樹脂微粒子における着色剤としてのスチリル系染料の含有量は、重合体100重量部に対して通常0.01〜60重量部の範囲であるが、着色力の十分な優れた着色樹脂微粒子を得るには、スチリル染料が10重量部以上であるのが好ましく、さらに望ましくは15重量部以上、最も望ましくは20重量部以上である場合に特に優れた着色樹脂微粒子が実現できる。

【0038】ここで、着色樹脂微粒子となすには、例えば、着色剤としてのスチリル系染料或いは更に共界面活性剤を加えた重合可能な単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、ピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置（例えば、マイクロフルーディックス社製「マイクロフルーダイザー」）、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。その際、水に対する重合可能な単量体の仕込み量は、水との合計量に対して0.1〜50重量%程度とし、界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上で、形成されるエマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度（CMC）未満とすることが好ましく、又、共界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜40重量部、更に好ましくは0.1〜10重量部とする。

【0039】又、本発明の着色樹脂微粒子における単量体液滴の粒子径は、前述の体積平均粒子径として20〜500nmであるのが好ましく、20〜300nmであるのが更に好ましく、20〜200nmであるのが特に好ましい。次いで、本発明において好ましいとする着色樹脂微粒子の製造方法は、前記着色剤含有単量体エマルジョンを、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることにより樹脂エマルジョンとなして、着色微粒子を得る。

【0040】ここで、単量体エマルジョンを重合開始剤の存在下に重合させて樹脂エマルジョンとなすには、例えば、前述の着色剤或いは更に共界面活性剤を加えた重合可能な単量体溶液、或いは、前述の界面活性剤の水溶液のいずれかに、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜30重量部、更に好ましくは0.1〜10重量部の重合開始剤を予め添加しておき、好ましくは30〜95℃、更に好ましくは50〜95℃の温度で、通常1〜6時間の重合を行う。

【0041】尚、ここで、重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりラジカル重合等に用いられているものを用いることができ、単量体に可溶な重合開始剤、単量体に難溶性の重合開始剤ともに、限定なく用いることが出来る。具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス

(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリド等のアゾビスニトリル類、アセチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、 α -ブチル- α -クミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシアセテート、 α -クミルパーオキシビバレート、 α -ブチルパーオキシオクトエート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーオキシラウレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- α -ブチルパーオキシフタレート、ジ- α -ブチルパーオキシイソフタレート等のパーオキシエステル、 α -ブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート等の有機過酸化物類、過酸化水素等の無機過酸化物類、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類等のラジカル重合開始剤が挙げられる。尚、これらは二種以上を併用してもよく、又、レドックス重合開始剤を併用してもよい。

【0042】尚、本発明における、前述の、臨界ミセル濃度(CMC)未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の併用による単量体エマルジョンの重合開始剤の存在下での該単量体の重合は、例えば、P.L.Tang, E.D.Sudo, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser; J.Appl.Polym.Sci., 第43巻, 1059頁(1991)等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られており、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤量の存在下での、数 μ 程度の粒径の単量体液滴の水性エマルジョンを水溶性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体液滴からの単量体の拡散による供給を受けて重合体微粒子が成長し形成されるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、単量体液滴内で単量体が重合することから均一な重合体微粒子が形成され、又、更に、本発明のような着色剤使用の場合には、従来の乳化重合においては、単量体エマルジョン段階では単量体液滴内に存在している着色剤が、単量体との水溶解性等の差により、単量体のミセルへの拡散による重合に伴って単独で存在することとなるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、重合過程において単量体の拡散が不要なことから、着色剤はそのまま重合体微粒子内に存在し得ることとなるという相違が生じ

る。

【0043】又、例えば、J.S.Guo, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff; J.Polym.Sci.:Polym.Chem.Ed., 第27巻, 691頁(1989)等に記載されている、粒子径5~50nmの粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤を多量に使用するものであり、得られる重合体微粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0044】尚、本発明において、重合後、着色樹脂微粒子表面からの着色剤の滲出を抑える等の目的で、熱処理を施す等により重合体微粒子表面に架橋を施してもよい。尚、用いた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去することができる。又、本発明の着色樹脂微粒子の製造において、エマルジョンには、必要に応じてこの種重合体微粒子に用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種添加剤を添加してもよい。

【0045】

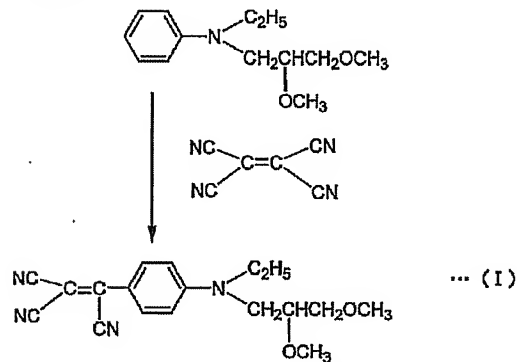
【実施例】以下に、本発明を実施例によって説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

染料合成例1

下記構造式(I)で表されるスチリル系マゼンタ染料を、次のような方法により合成した。

【0046】

【化13】

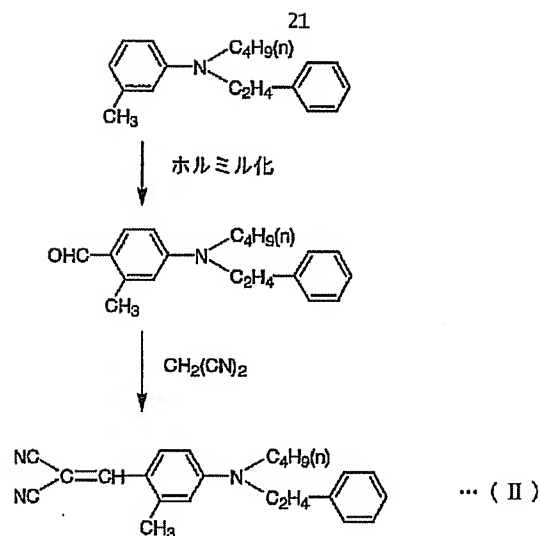


【0047】染料合成例2

下記のような方法により、下記構造式(II)で表されるスチリル系イエロー染料を調製した。

【0048】

【化14】



【0049】実施例1

メタクリル酸メチル 10.4 g、メタクリル酸 0.8 g、染料合成例1で得られたスチリル系マジェンタ染料 (I) 4.8 g、共界面活性剤(補助安定剤)メタクリル酸ステアリル 0.8 g、及び油性開始剤アゾビスイソブチロニトリル 0.48 g を、攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水 64 g にドデシル硫酸ナトリウム 1.47 g を溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、さらに10分間スターラー攪拌して得た赤色分散液を、超音波分散機(SMT社製「ULTRASONIC HOMOGENIZER UH-600」)にて20分間処理することにより、赤色の、スチリル系染料含有単量体エマルジョンを作製した。

【0050】得られた単量体エマルジョンを、攪拌機、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積200 mLの4つ口フラスコに移し、窒素気流下、60℃に昇温させて重合を開始し、3時間経過後に重合を終了させ、メタクリル酸メチル重合体粒子中に染料を含有した、赤色の、スチリル系マジェンタ染料含有メタクリル酸メチル重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体粒子の粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC 粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約44 nmであった。得られた重合体粒子は重合体粒子100重量部に対し、スチリル系マジェンタ染料を30重量部含有しており、メタクリル酸メチルの転化率は93%であった。

実施例2

スチレン 12 g、メタクリル酸 0.8 g、染料合成例2で得られたスチリル系イエロー染料(II) 3.2 g、共界面活性剤(補助安定剤)ヘキサデカン 0.32 g、及び油性開始剤アゾビスイソブチロニトリル 0.48 g を、攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水 64 g にドデシル硫酸ナトリウム 2.21 g を溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、さら

22

に10分間スターラー攪拌して得た黄色分散液を、超音波分散機(SMT社製「ULTRASONIC HOMOGENIZER UH-600」)にて20分間処理することにより、黄色の、スチリル系イエロー染料含有単量体エマルジョンを作製した。

【0051】得られた単量体エマルジョンを、攪拌機、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積200 mLの4つ口フラスコに移し、窒素気流下、60℃に昇温させて重合を開始し、3.5時間経過後に重合を終了させ、スチレン重合体粒子中に染料を含有した、黄色の、スチリル系イエロー染料含有スチレン重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体粒子の粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC 粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約65 nmであった。尚、スチレンの転化率は94%であった。

実施例3

メタクリル酸メチル 10.4 g、メタクリル酸 0.8 g、実施例1で用いたスチリル系マジェンタ染料(I) 4.8 g、共界面活性剤(補助安定剤)メタクリル酸ステアリル 0.8 g を、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水 60 g にドデシル硫酸ナトリウム 1.47 g と炭酸水素ナトリウム 0.162 g とを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、さらに10分間スターラー攪拌して得た赤色分散液を、超音波分散機(SMT社製「ULTRASONIC HOMOGENIZER UH-600」)にて20分間処理することにより、赤色のスチリル系染料含有単量体エマルジョンを作製した。

【0052】得られた単量体エマルジョンを、攪拌機、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積200 mLの4つ口フラスコに移し、窒素気流下、60℃に昇温した後、過硫酸カリウム 0.48 g を脱塩水 4 g に溶解させた水溶液を添加して重合を開始し、2時間経過後に重合を終了させ、メタクリル酸メチル重合体粒子中に染料を含有した、赤色の、スチリル系マジェンタ染料含有メタクリル酸メチル重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体粒子の粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC 粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約43 nmであった。得られた重合体粒子は重合体粒子100重量部に対し、スチリル系マジェンタ染料を30重量部含有しており、メタクリル酸メチルの転化率は98%であった。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、赤色ないし黄色で十分高濃度に着色剤を含有することにより、十分な着色力を有し、鮮明な色調を与えることができ、かつ彩度にも優れた着色樹脂微粒子を得ることができ、これを用いることにより優れた塗料やインクジェット用インクを得るこ

とができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	4 J 0 3 9
	11/00		
	201/00		
(72)発明者 竹下 公也		F ターム (参考)	4H056 CA02 CC02 CD08 CE02
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地			4J002 AA011 BC031 BC071 BG021
三菱化学株式会社横浜総合研究所内			BG031 ET006 FD096
(72)発明者 坂本 宗寛			4J011 PA39 PB25 PC02 PC06
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地			4J037 AA30 CB28 CC13 DD05 EE08
三菱化学株式会社横浜総合研究所内			EE12 FF03
			4J038 CC022 CC072 CC082 CC102
			CD022 CG022 CG032 CG142
			CG162 CG172 CH032 CH042
			CH172 CK032 CK042 EA011
			KA08 MA02 MA14 NA01
			4J039 AD03 AD08 AD09 AD10 AD11
			AD12 AD23 BC44 BE02 BE22
			EA42 GA24